

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035702 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 02 . 99**

(51) Int. CI

**C08J 5/06  
B60C 9/00  
C08J 5/12  
// C09J121/00**

(21) Application number: **09190199**

(22) Date of filing: **15 . 07 . 97**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE**

(72) Inventor: **KANEHIRA NAOKI  
TAKAHASHI SHUJI  
IMAMIYA OSAMU  
NAKAKITA KAZUMASA  
FUKUTOMI TAKAYUKI**

**(54) RUBBER/CORD COMPOSITE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a rubber/cord composite improved in adhesion between a rubber and org. fibers and in durability by treating org. fibers with a treating liquid contg. an epoxy compd., an epoxy-modified styrene-butadiene copolymer rubber latex, and a thermally reactive water-soluble urethane resin, and then with a liquid contg. resorcin, formalin, and a rubber latex and vulcanizing an unvulcanized rubber integrally with the fibers.

**SOLUTION:** Org. fibers are treated with a treating liquid

contg. 10-50 pts.wt. epoxy compd., 100 pts.wt. epoxy-modified styrene-butadiene copolymer rubber latex, and 10-100 pts.wt. thermally reactive water-soluble urethane resin, dried at 100-150°C and thermally treated at 200-250°C to give org. fibers with 3-8 wt.% treating liquid deposited thereon. Thus treated fibers are then treated with a treating liquid comprising a resorcin-formalin precondensate and a rubber latex, dried at 100-150°C, and thermally treated at 200-250°C to give org. fibers with 2-6 wt.% treating liquid deposited thereon. An unvulcanized rubber is vulcanized integrally with the org. fibers treated as above.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35702

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 J 5/06  
B 60 C 9/00  
C 08 J 5/12  
// C 09 J 121/00

識別記号  
CEQ  
CEQ

F I  
C 08 J 5/06  
B 60 C 9/00  
C 08 J 5/12  
C 09 J 121/00

CEQ

A

CEQ

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-190199

(22)出願日

平成9年(1997)7月15日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者

兼平 尚樹  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者

▲高▼橋 修二  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者

今宮 督  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人

弁理士 石田 敬 (外2名)

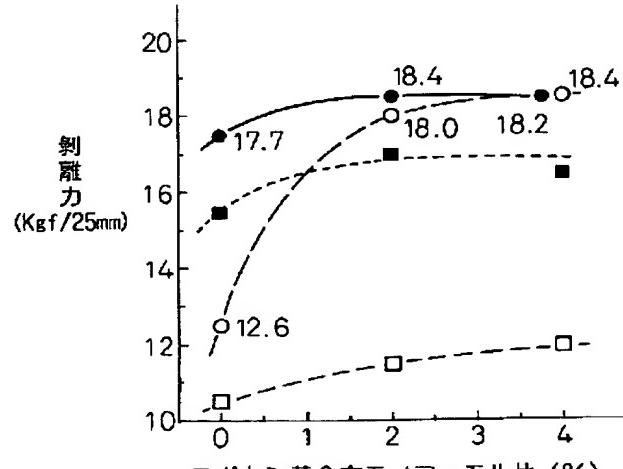
最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 ゴム／コード複合体

(57)【要約】

【課題】 有機纖維自体の特性を保持した上で、ゴムと有機纖維との接着性を改良し、更に耐久性を改善する。

【解決手段】 有機纖維を、(a)エポキシ化合物、(b)エポキシ変性スチレン／ブタジエン共重合体ゴム(SBR)ラテックス及び(c)熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液で処理し、そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コード複合体。



○ オーバーキュア剥離力 (B N O 4)

● 耐水剥離70℃×1週間 (B N O 4)

□ オーバーキュア剥離力 (M D I)

■ 耐水剥離70℃×1週間 (M D I)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機繊維を、(a)エポキシ化合物、(b)エポキシ変性スチレン／ブタジエン共重合体ゴム(SBR)ラテックス及び(c)熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液で処理し、そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コード複合体。

【請求項2】 エポキシ変性SBRラテックスにおけるエポキシ基を含むモノマーの全モノマーに対する比率が1モル%以上である請求項1記載のゴム／コード複合体。

【請求項3】 熱反応型水溶性ウレタン樹脂が一分子中に3個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート基を有する請求項1又は2記載のゴム／コード複合体。

【請求項4】 前記(a)、(b)及び(c)成分の配合比が固形分重量基準で(1)0.1≤(a)／[(b)+(c)]≤2で、かつ(2)0<(c)／(b)≤2である請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム／コード複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアラミド繊維、ポリエステル繊維などの有機繊維をコードとした接着性に優れかつ耐久性に優れた、タイヤ、ベルト、ホースなどに使用するのに適したゴム／コード複合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機繊維（例えばポリエステル繊維やアラミド繊維）はその各種特性及び軽量性のため、タイヤコード材料のようなゴム補強剤として注目されている。しかしながら、ポリエステル繊維やアラミド繊維などはゴムとの接着性に劣るという問題があった。かかる問題を解決する接着方法として、例えば有機繊維をエポキシ化合物で処理した後、従来からゴムとの接着剤として汎用されているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)で処理する方法や特開昭54-82492号公報に提案されているようにエポキシ化合物、ビニルピリジンラテックス及び、ブロックドイソシアネートの混合液で処理した後、RFLで処理する方法などがあるが、いずれも未だ接着力が十分でない。特に、今後、米国の燃費規制CAFEに対応した軽量化タイヤ等の開発で前記したような有機繊維を、例えばタイヤコードとして用いる場合には、接着耐久性が益々重要となることが予想され、接着の一層の改善が必要である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、前記したような有機繊維をコードとして用いる場合の問題点を解決して、有機繊維自体の特性を保持した上で、ゴムと有機繊維との接着性を改良し、更に耐久性を改善したゴム／コード複合体を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、有機繊維を、(a)エポキシ化合物、(b)エポキシ変性スチレン／ブタジエン共重合体ゴム(SBR)ラテックス及び(c)熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液(RFL処理液)で処理し、そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コード複合体が提供される。

【0005】 本発明によれば、ポリエステル繊維やアラミド繊維などの有機繊維とゴムとの良好な接着が、エポキシ化合物、エポキシ変性SBRラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる混合液（第1処理液）で有機繊維を処理し、次にRFL混合液（第2処理液）で処理し、そして未加硫ゴムと一体化して加硫することによって達成することができる。

【0006】 本発明において用いられる有機繊維の代表例はポリエステル繊維及びアラミド繊維である。ポリエステル繊維の代表例はポリエチレンテレフタレート繊維で、従来からゴム補強用として使用されている任意のポリエステル繊維とすることができ、市販品として、例えば、東レ（株）より市販のテトロンなどが知られている。一方アラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）は従来からゴム補強用として使用されている任意のアラミド繊維とができる、市販品として例えばデュポン社より市販のケブラー、AKZO社製トワロン、帝人社製テクノーラなどが知られている。

【0007】 本発明において用いる第1処理液は(a)エポキシ化合物／(b)エポキシ変性SBRラテックス／(c)熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなり、これらの好ましい組成比は（固形分重量基準）は、以下の通りである。

(1) 0.1≤(a)／[(b)+(c)]≤2でかつ  
(2) 0<(c)／(b)≤2

(a)／[(b)+(c)]の比が0.1未満では十分な接着性が得られず、逆に2を超えるとコードの引っ張り強度が低下する傾向があるので好ましくない。また(c)／(b)比が2を超えるとコードが硬くなり、疲労性が低下する傾向があるので好ましくない。

【0008】 本発明の第1処理液に成分(a)として用いられるエポキシ化合物は、グリシジル基を分子中に1個又はそれ以上有する公知のエポキシ化合物、好ましくはグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどのポリオール系エポキシ化合物をあげることができる。また第1処理液中のエポキシ化合物の配合量が少な過ぎると初期接着力が低下するおそれがあり、逆に多過ぎると耐水接着性低下や繊維の引張強度の低下のおそれがある。

【0009】 本発明の第1処理液に成分(b)として用

いられるエポキシ変性SBRラテックスは、エポキシ基を含有するモノマーを含むSBRラテックスで、全モノマー中に占めるエポキシ基を含むモノマーの比率は1モル%以上が好ましく、更に好ましくは2~4モル%である。このようなエポキシ含有モノマーの例としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどをあげることができ、これらは常法に従って乳化共重合させることによって所望のエポキシ変成SBRラテックスを得ることができる。なお、エポキシ変性SBRラテックスはスチレン/ブタジエンのモノマー比(重量比)が5/95~45/55の範囲の共重合体ゴムラテックスを用いるのが好ましい。スチレン/ブタジエン重量比においてスチレン含量が少な過ぎるとディップ処理時のロールへのガムアップ等の加工性低下のおそれがあり、逆に多過ぎると接着力が低下するおそれがある。SBRラテックスは従来公知の任意の乳化重合法で製造することができ、好ましい固体分含量は30~60重量%である。また、第1処理液中に配合されるSBRラテックスの量が少な過ぎると初期接着や熱時接着の低下のおそれがあり、逆に多過ぎるとディップ加工性の低下のおそれがある。

【0010】本発明の第1処理液において(c)成分として用いられる熱反応型水溶性ウレタン樹脂としては、例えば式(I)で示されるように熱解離性のブロックされたイソシアネート基を一分子中に3個以上有するものを用いるのが好ましい。

【0011】

【化1】



【0012】(式中、Aは官能価3~5の有機ポリイソシアネート残基を示し、Yは加熱によりイソシアネート基を遊離するブロック剤の残基を示し、Zは分子中に少なくとも1個の活性水素原子及び少なくとも1個のアニオン形成性基を有する化合物の残基を示し、Xは2~4個の活性水素原子を有し、平均分子量が5000以下の、水酸基を有する化合物(例えば多価アルコール、多価アミン、アミノアルコール、ポリエステルポリオールなど)の残基を示し、p+qは2~4の整数(但しq≥0.25)で、rは2~4の整数である。)

【0013】式(I)のウレタン樹脂の例としては、例えば式(I)の置換基Xが2~4個の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物(例えばビスフェノールAのエチレンオキサイド重付加物)の残基、又は式(I)の置換基Xが2~4個の水酸基を有するポリエステルポリオール化合物(例えばカプロラクトンの開環重合で得られるラクトンポリエステルポリオール化合物)の残基であるポリウレタン樹脂をあげることができる。本発明の第1処理液中に配合される熱反応型水溶性ウレタン樹

脂の配合量が少な過ぎると接着力が低下するおそれがあり、逆に多過ぎるとコードが硬くなり、耐疲労性低下のおそれがある。

【0014】本発明に係る第1処理液は前記各成分を一般的な方法で混合して調製することができ、必要に応じ分散性を良くするための界面活性剤スルホコハク酸ナトリウムなどを配合することができる。第1処理液による有機繊維の処理方法は一般的な繊維の処理方法と同じく、液中への浸漬ロール塗布、スプレー噴霧などによることができる。有機繊維への第1処理液の付着量は好ましくは3~8重量%である。処理された有機繊維は例えば100~150℃の温度で乾燥させた後、更に例えば200~250℃の温度で熱処理する。

【0015】第1処理液としてエポキシ変成SBRラテックス100重量部に対しエポキシ化合物が10~50重量部、熱反応型ポリウレタン樹脂が10~100重量部配合することができ、好ましい。

【0016】本発明に従って第1処理液で処理された有機繊維は次に従来からポリアミド繊維やポリエステル繊維などの有機繊維とゴムとの接着剤として汎用されているRFL処理される。この第2処理液は従来汎用されているものとすることができ、典型的にはレゾルシン・ホルマリン初期縮合物/ゴムラテックス(例えばスチレンブタジエンラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスなどの30~60%エマルジョン)=1:2~1:20(重量比)であり、これらの成分に加えて、必要に応じ、ブロックトイソシアネート水分散体などを配合することができる。

【0017】本発明に従った第2処理液の処理方法は従来の方法と同じとすることができる。有機繊維への付着量は好ましくは2~6重量%である。処理された有機繊維は乾燥(例えば温度100~150℃)し、更に例えば200~250℃の温度で熱処理する。

【0018】本発明に従って第1処理液及び第2処理液で処理されたアラミド繊維は、未加硫ゴム(例えば天然ゴム、SBRゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム)及び加硫配合剤(例えば加硫剤、加硫促進剤、カーボンブラック、老化防止剤、充填剤など)に配合して常法に従って一体化加硫してゴム/コード複合体とすることができる。

【0019】本発明に従えば、有機繊維は、特定のエポキシ化合物、エポキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で先ず処理され、次いでRFL処理されるので、未加硫ゴムとの一体化加硫により、ゴムと有機繊維のコードとの接着性に優れ、有機繊維配合ゴム製品の耐久性が著しく高められる。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定す

るものでないことは言うまでもない。

【0021】実施例1～5及び比較例1～6

未加硫ゴム配合物として以下の配合内容(重量部)の被着ゴム配合物(A(P C Rカーカス)、B(ベルト))

成 分	A(重量部)	B(重量部)
天然ゴム	100	100
亜鉛華	5	10
ステアリン酸	1	0
カーボンブラック	60	60
老化防止剤	1	1
アロマチック油	10	0
硫黄	2.5	5
加硫促進剤(スルフェンアミド)	1	0.5
ナフテン酸コバルト	0	1

【0023】先ず、ポリエステル繊維(1500デニール/2)を下記化合物を表Iに示した組成で含む第1処理液に浸漬し、乾燥熱処理を施した(乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分)。

(a) エポキシ樹脂:グリセロールジグリシジルエーテル 20

(b) SBRラテックス:

(i) 未変性SBRラテックス:スチレン(S t)/ブタジエン(B d)(重量比)=30/70。

(ii) エポキシ変性SBRラテックス(E/S t/B d=2/28/70(重量比)(エポキシ:グリシジルメタクリレート)

を用い、繊維材料としてポリエステル繊維(東レ(株)より市販のテトロン(1500デニール/2))を用いた。

【0022】

成 分	A(重量部)	B(重量部)
天然ゴム	100	100
亜鉛華	5	10
ステアリン酸	1	0
カーボンブラック	60	60
老化防止剤	1	1
アロマチック油	10	0
硫黄	2.5	5
加硫促進剤(スルフェンアミド)	1	0.5
ナフテン酸コバルト	0	1

(c) 热反応型水溶性ウレタン樹脂:第一工業製薬(株)製エラストロンBN04

【0024】次にポリエステル繊維を固体分濃度20%のRFL処理液(組成:レゾルシン/ホルムアルデヒド(モル比)=1/1.7、レゾルシン・ホルムアルデヒド/VPラテックス(重量比)=16/100)で乾燥及び熱処理(乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分)した。加硫条件は150℃×30分間であった。結果を表Iに示す。

【0025】

【表I】

表 I

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	比較例4	実施例2	比較例5	実施例3	実施例4	実施例5	比較例6
<u>配合(重量部)</u>											
(a) エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(b) ゴムラテックス	0	2**	2	5	5	15	20	10	10	5	2
(c) ウレタン	0	0	0	2	2***	2	2	1	10	10	6
<u>配合(重量比)</u>											
(a)/(b)+(c)	—	1.0	1.0	0.29	0.29	0.12	0.09	0.18	0.10	0.13	0.25
(c)/(b)	0	0	0	0.40	0.40	0.13	0.10	0.10	1.00	2.00	3.00
<u>物 性</u>											
耐水剥離*1	5.8	9.5	11.5	17.9	15.3	15.9	15.2	17.2	19.0	17.7	18.0
曲げ硬さ*2	714	890	950	1389	1410	1523	1630	1452	1530	1550	1766

\*1: JIS-K-6301に準拠して測定(kgf/mm)

\*2: JIS-L-1096の曲げ反発性試験(A法)に準拠し、試料片にディップドコード2本を引き揃えたものを使用し、測定(mg)

\*3: 未変性SBRラテックス(他はすべてエポキシ変性SBRラテックス)

\*4: MDIジフェルメタン-4, 4'-ジイソシアネート)

【0026】表Iの結果から明らかなように、ラテックスを無添加の場合には、接着力が低く、ラテックス量が多いと、接着性は低下傾向にあり、又操業性に問題を生

じる。一方、ウレタン樹脂が無添加でも接着は低く、逆に多すぎると糸が硬くなり接着力も低下する。その他、ブロックドイソシアネートの分散液を使用すると、分

散剤（界面活性剤）の影響により特に耐水接着性が低下することを確認している。

#### 【0027】実施例6

前記エポキシ樹脂、SBRラテックス（未変性及びエポキシ変性）並びにウレタン樹脂=2/5/5（固体分重量比）から成る第1処理液において、SBRラテックス中のエポキシ基含有モノマーのモル比（%）を0%，2%及び4%と変動させて得られた複合体のオーバーキュア剥離力及び耐水剥離を測定した。なお、被着ゴム配合は前記Aであり、有機繊維はポリエステル（1500デニール/2）を用いた。また第2処理液は前記各例と同じく20%RFL液を使用し、処理条件も前記各例と同様にした。結果は図1に示す通り、エポキシ変性効果が明らかである。

【0028】オーバーキュア剥離力 (kgf / 25mm) :  
JIS-K-6301に準拠して測定

耐水剥離 (kgf / 25mm) : JIS-K-6301に準拠して測定

#### 【0029】実施例7

実施例6と同様にして被着ゴムとして前記Bの配合を用い、有機繊維としてアラミド（1500デニール/2）を用いて耐水剥離に及ぼすエポキシ変性SBRラテックスのエポキシ変性量の効果について試験した。結果は図に示す通りであり、エポキシ変性効果が明らかである。

#### 【0030】実施例8

実施例6と同様にして被着ゴムとして前記Aの配合を用

い、有機繊維としてポリエステル（1500デニール/2）を用いて耐水剥離に及ぼすウレタン添加量の効果を試験した。結果は図3に示す通りであり、ウレタン添加効果が明瞭である。なお、エポキシ樹脂添加量は2重量部、SBR添加量は5重量部で固定した。

#### 【0031】

【発明の効果】以上の通り、本発明に従って、有機繊維（アラミド；ポリエステル）をエポキシ化合物、エポキシ変性スチレン・ブタジエンゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫することによって従来に比較して優れたゴムと繊維との接着が得られ、更に有機繊維使用製品の耐久性著しく向上する。

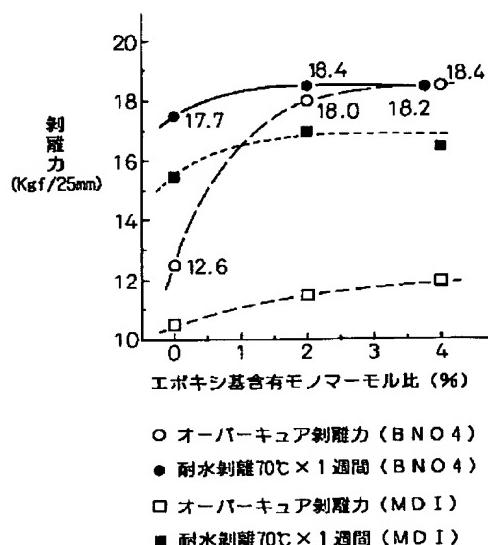
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で得られたゴム／コード複合体の耐水剥離性に及ぼすエポキシ変性SBRラテックスのエポキシ含有量の影響を示すグラフ図である。

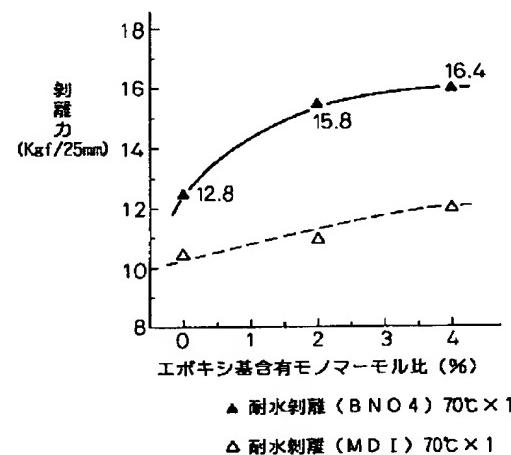
【図2】実施例7で得られたゴム／コード複合体の耐水剥離性に及ぼすエポキシ含有量の影響を示すグラフ図である。

【図3】実施例8で得られたゴム／コード複合体の耐剥離性に及ぼすウレタン樹脂の添加量の影響を示すグラフ図である。

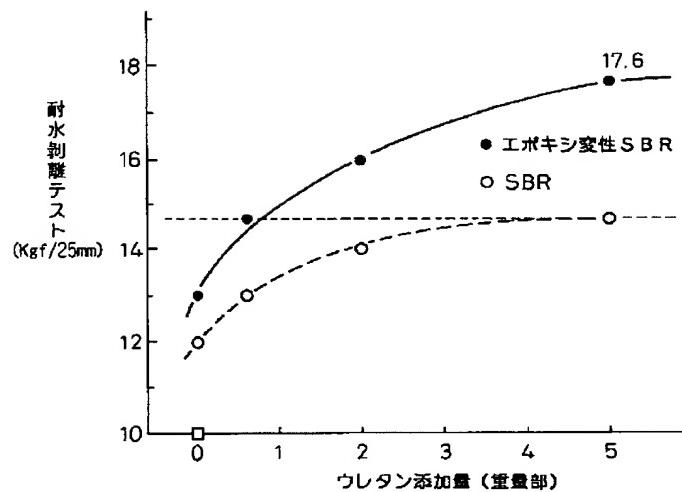
【図1】



【図2】



【図 3】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 中北 一誠

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

(72) 発明者 福富 崇之

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内